

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-35236

⑪Int. Cl.³
 G 03 C 1/685
 C 09 K 9/02
 // G 11 B 7/135

識別記号 庁内整理番号
 B 8910-2H
 A 8930-4H
 A 8947-5D

⑫公開 平成3年(1991)2月15日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全13頁)

⑬発明の名称 フォトクロミック性を有する物品

⑭特 願 平1-170476

⑮出 願 平1(1989)6月30日

⑯発明者 下山直樹 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑯発明者 大橋和則 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑯発明者 谷口孝 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑯出願人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明細書

1. 発明の名称

フォトクロミック性を有する物品

2. 特許請求の範囲

(1) プラスチック基体上に、下記A, B, C, Dがこの順に積層されていることを特徴とするフォトクロミック性を有する物品。

A. フォトクロミック化合物を含有する有機高分子を主成分としてなる被膜。

B. ハードコート性を有する被膜。

C. 2層以上の帯電防止性を有する反射防止被膜。

D. 防水性を有する有機物被膜。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、多くの機能を付与したフォトクロミック物品に関し、特に光学用レンズに適する。

〔従来技術〕

フォトクロミック化合物を使用して光学物品とする試みは、すでにいくつか提案されている。

例えば、特開昭58-34431号公報には、有機フォトクロミック物質を含有するプラスチック基材の表面に、 SiO_2 、 Al_2O_3 および ZrO_2 などの無機酸化物透明薄膜を蒸着する方法が開示されている。

また、特開昭64-30744号公報には、基体上にスピロオキサジンを含有する被膜を設け、その層上にハードコート性を有する三次元架橋高分子被膜を設け、さらに無機物からなる反射防止被膜を設ける方法が開示されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、特開昭58-34431号公報に開示の技術は、基材上に無機酸化物透明薄膜を設ける際に、プラスチック基材に直接蒸着するため加熱によって被膜に亀裂が発生するなど実用上の耐久性に乏しいという問題点があった。

また、特開昭64-30744号公報に開示の技術は、優れた表面硬度、耐久性の良好なフォトクロミック性を有しているが、ほこりが付着しやすくまた雨滴が付着した際水焼けしてしまうという問題点があった。

本発明は、かかる従来技術の欠点を解消しようとするものであり、帯電防止、反射防止、撥水機能を有するフォトクロミック性物品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を達成するために下記の構成を有する。

「プラスチック基体上に、下記A、B、C、Dがこの順に積層されていることを特徴とするフォトクロミック性を有する物品。

A. フォトクロミック化合物を含有する有機高分子を主成分としてなる被膜。

B. ハードコート性を有する被膜。

C. 2層以上の帯電防止性を有する反射防止被膜。

D. 撥水性を有する有機物被膜。」

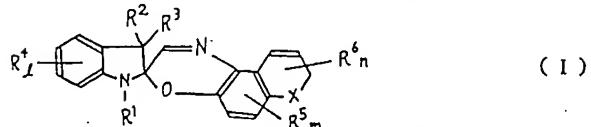
本発明におけるプラスチック基体としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエチル、セルロース誘導体樹脂、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートポリマー、(ハロゲン化)

ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレートポリマーおよびその共重合体、(ハロゲン化)ビスフェノールAのウレタン変性ジ(メタ)アクリレートポリマーおよびその共重合体、ポリスチレンおよびその共重合体などの成形物、例えば、レンズ、シート、フィルムなどが挙げられる。また、染料、顔料などで着色されたものであってもよく、さらに特殊な紫外線吸収剤の添加、さらには螢光染料の添加によりコントラストの向上、ファッショニングの向上をさせることも可能である。

本発明は、前記の基体上にまず第1層目としてフォトクロミック化合物を含有する有機高分子被膜Aを設けるものであり、フォトクロミック性を有する化合物としては、スピロオキサジン、スピロピラン、アゾ化合物、フルギド化合物、トリアリルメタン化合物、サリチリデンアニリン化合物、ジチゾン水銀化合物などが挙げられる。

中でも、発消色性、繰り返し発消色性、耐光性などの観点からスピロオキサジン化合物が好ましく使用される。

スピロオキサジン化合物としては、例えば下記一般式(I)で示される化合物が挙げられる。



(ただし、XはC-R⁷または窒素であり、R⁷は水素、C₁～C₈のアルキル基、アルコキシ基、およびハロゲンから選ばれる。R¹はC₁～C₈のアルキル基およびC₁～C₂₀の置換または非置換アラルキル基からなる群から選ばれる。R²およびR³は、各々が、水素、C₁～C₅のアルキル基、フェニル基、モノーおよびジー置換フェニル基、ベンジル基からなる群から選ばれるか、あるいは、R²とR³とが結合して6～8個の炭素原子(スピロ炭素原子を含む)を含む脂環式環、ノルボニル基、アダマンチル基から選ばれる環式環から選ばれる。R⁴、R⁵およびR⁶は、各々がC₁～C₅のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、C₁～C₅のハロゲン化アルキル基、アルコキシカル

ボニル基、アミノ基から選ばれる。lは0～4の、mは0～2の、nは0～3の整数である。)

ここで、R⁴、R⁵およびR⁶は、それぞれ、l、m、nが2以上の場合、同種であっても異種であってもよい。

前記一般式(I)で表わされるスピロオキサジン化合物として、例えば、公知のスピロ(インドリジン)オキサジン化合物、またはスピロ(インドリジン)ビリドオキサジン化合物などがある(特公昭45-28892号公報、特開昭55-36284号公報、特開昭60-53586号公報、特開昭60-112880号公報、特開昭61-233019号公報、DEP 33455259号公報)。

これらのフォトクロミック化合物は1種のみならず、2種以上を併用して発色部の吸収波長をブロード化、混合色化、さらには見掛けの耐久性向上などを行うことが可能である。

とくに耐光性の観点から、水素、炭素数1～6のアルキル基、アルコキシ基を有するスピロオキサジン化合物が好ましく、さらに好ましくは、水素、メチル基またはメトキシ基を有するものが好

ましい。

これらのフォトクロミック化合物は、有機高分子マトリックス中に分散させて使用されるかあるいは、フォトクロミック化合物に重合性官能基を導入し、共重合可能なモノマー、例えばアクリルモノマーと共に重合して使用される。重合性官能基としてはアクリル基、アリル基、ビニル基などが挙げられ、重合性官能基を有するフォトクロミック化合物としては、例えば、特開昭63-93788号公報、特開昭63-199279号公報、特開昭63-250380号公報などに開示されている。

有機高分子としては、フォトクロミック化合物と相溶性が良好であればとくに限定されない。使用可能な有機高分子の具体例としては、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン樹脂、セルロース類、たとえば酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロー

スなど、さらにはポリビニルアルコール、尿素樹脂、ナイロン樹脂などが挙げられる。また、これらの樹脂はそれぞれ2種以上を併用することもできるし、各種硬化剤、架橋剤などを添加して三次元架橋することも可能である。とくに、水酸基、カルボキシ基を側鎖に有するアクリル樹脂をメラミン樹脂で架橋させたマトリックス、さらにはアミノ基などを有するアクリル樹脂をエポキシ樹脂で架橋させたマトリックスなどを有機高分子として使用したものは、フォトクロミック化合物の耐候性、発色消色速度などの点からとくに好ましい。

本発明における重合性官能基を導入したフォトクロミック化合物と、他のモノマーとを共重合することによりポリマーとする方法としては、ラジカル開始剤によるラジカル重合が好ましく適用され、用いられるモノマーとしては、

I) カルボキシル基含有単量体、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸など：

II) 重合性芳香族化合物、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 t -ブチルスチレンなど：

III) α -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、など：

IV) ビニル化合物、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど：

V) ジエン化合物、例えばブタジエン、イソブレンなど：

VI) イオン性基含有モノマー、例えばスチレンスルホン酸ナトリウム、 γ -アクリルアミド- γ -メチルプロパンスルホン酸、(β -スルホプロピル)- N -(β -スルホプロピル)- N -メタクリロキシエチル- N 、 N -ジメチルアンモニウムベタインなどが例示される。

開始剤としては有機アゾ化合物、過硫酸塩過酸化水素および無機水溶性開始剤と重亜硫酸塩、第1鉄塩、アスコルビン酸などの還元剤との組み合わせで得られるレドックス系開始剤があげられる。

これらのラジカル重合は、一般的な溶液重合で行われ用いられる有機溶媒としては、通常の溶液重合で一般に用いられている酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、エチルセロソルブ等のアルキレングリコールアルキルエーテル系溶剤、トルエン等の芳香族系溶剤、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶剤が例示される。

また、本発明におけるA被膜の膜厚は光照射後の発色濃度、さらには膜厚による発色濃度むら発生防止などの点から1μm以上、好ましくは2μm以上であることが望ましい。また、塗布のしやすさ、均一性などの点から100μm以下、好ましくは50μm以下が望ましい。

A被膜中に含まれるフォトクロミック化合物の量は要求性能、とくに発色濃度との関係から決定されるべきであるが、サングラス用レンズ、矯正用レンズなどに代表される光学レンズ用としては

0.1～20重量パーセントが好ましい。さらに好ましくは0.5～1.5重量パーセントである。

0.1重量パーセントに満たない場合には常温付近での発色濃度に乏しい。また20重量パーセントを越えると溶解性の関係からマトリックス樹脂に対して溶剤量を増やす必要が生じ、充分な被覆膜厚を得ることが困難となる。

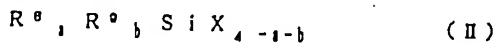
本発明におけるA被膜を基体上に被覆する方法としては、前記のマトリックス樹脂およびフォトクロミック化合物の混合溶液あるいは、共重合ポリマからなるコーティング組成物を浸漬法、スプレー法、バーコート法、流し塗り法、カーテンフロー法や回転塗布法等によって塗布する方法、さらにはあらかじめマトリックス樹脂を基板上に塗布したのち、フォトクロミック化合物を染色手段などを用いてマトリックス樹脂中に含有せしめる方法など種々の方法が適用可能である。

コーティング組成物として適用する際に使用される溶剤としては、各種の有機溶剤が使用可能であり、具体的には各種アルコール類、ケトン類、

エーテル類、エステル類、芳香族（ハロゲン化）炭化水素類、脂肪族（ハロゲン化）炭化水素類、セロソルブ類、各種ホルムアミド類、スルホキシド類などマトリックス樹脂とフォトクロミック化合物の両者を溶解させるものであれば特に限定されるものではない。

本発明は、前記A被膜上にハードコート性を有する被膜を設けてなるものであるが、使用可能な被膜の例としてはポリビニルアルコール、セルロース類、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリシロキサン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。中でも表面硬度、耐熱性、耐熱水性、耐薬品性などの点から熱硬化性樹脂が好ましく用いられるが、とくに表面硬度向上の点からポリシロキサン樹脂が好ましく用いられる。

オルガノポリシロキサンを形成せしめる組成物の代表的な例を挙げると次の一般式（II）で表される有機ケイ素化合物および/またはその加水分解物が挙げられる。



（ここで、R^a、R^bは、炭素数1～10の有機基であり、Xは加水分解性基である。aおよびbは0または1である。）

ここでR^a、R^bは各々アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはハロゲン基、エポキシ基、グリシドキシ基、アミノ基、メルカブト基、メタクリルオキシ基ないしシアノ基を有する炭化水素基であり、同種であっても、異種であってもよい。Xはハロゲン、アルコキシ、アルコキシアルコキシ、フェノキシないしアセトキシ基などから選ばれる加水分解可能な置換基であれば、いかなるものであってもよい。a、bは各々0または1である。

これらの有機ケイ素化合物は1種または2種以上添加することも可能である。とくに染色性付与の目的にはエポキシ基、グリシドキシ基を含む有機ケイ素化合物の使用が好適であり、高付加価値なものとなる。

上記の組成物は通常揮発性溶媒に希釈して液状組成物として塗布される。溶媒として用いられる

ものは、特に限定されないが、使用にあたっては被塗布物の表面性状を損わぬことが要求され、さらには組成物の安定性、基体に対する濡れ性、揮発性などをも考慮して決められるべきである。また溶媒は1種のみならず2種以上の混合物として用いることも可能である。

さらに、ハードコート性を有する被膜の硬度向上、反射防止被膜との密着性向上などの目的に好ましく使用される構成成分として微粒子状無機酸化物がある。かかる微粒子状無機酸化物とは塗膜状態で透明性を損わないものであり、その目的を達成するものであればとくに限定されないが、作業性、透明性付与の点から特に好ましい例としてはコロイド状に分散したソルが挙げられる。さらに具体的な例としては、シリカゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル、酸化アンチモンゾル、アルミナゾルなどが挙げられる。微粒子状無機酸化物の添加量は、特に限定されないが、効果をより顕著に表すためには、硬化被膜中に5重量%以上、80重量%以下含まれることが好ましい。すなわ

ち、5重量%未満では、明らかな添加の効果が認められず、80重量%を越えるとプラスチック基体との密着性不良、被膜自体にクラック発生、耐衝撃性低下などの傾向がある。

微粒子状無機酸化物としては、平均粒子径1～200m μ のものが通常は使用されるが、好みくは5～100m μ の粒子径のものが使用される。

平均粒子径が200m μ を越えるものは、生成被膜の透明性を低下させ、潤りの大きなものとなり、厚膜化が困難となる。また、1m μ 未満のものは安定性が悪く、再現性が乏しいものとなる。また微粒子の分散性を改良するために各種の界面活性剤やアミンを添加しても何ら問題はない。さらには2種以上の微粒子状無機酸化物を併用して使用することも何ら問題はない。

さらには、これらのハードコート性を有する被膜を形成せしめるためのコーティング組成物中には、塗布時におけるフローを向上させる目的で各種の界面活性剤を使用することも可能であり、とくにジメチルポリシロキサンとアルキレンオキシ

ドとのブロックまたはグラフト共重合体、さらにはフッ素系界面活性剤などが有効である。

さらに耐候性を向上させる目的で紫外線吸収剤、また耐熱劣化向上法として酸化防止剤を添加することも可能である。

さらに、これらのコーティング組成物中には、被膜性能、透明性などを大幅に低下させない範囲で各種の無機化合物なども添加することができる。これらの添加物の併用によって基体との密着性、耐薬品性、表面硬度、耐久性、染色性などの諸物性を向上させることができる。前記の添加可能な無機材料としては以下の一般式〔Ⅲ〕で表される金属アルコキシド、および各種のキレート化合物および／またはその加水分解物が好ましい例として挙げられる。

M(OQ)_m

〔Ⅲ〕

(ここでQはアルキル基、アシル基、アルコキシアルキル基であり、mは金属Mの電荷数と同じ値である。Mとしてはケイ素、チタン、ジルコン、アンチモン、タンタル、ゲルマニウム、アルミニ

ウムなどである。)

本発明におけるハードコート性を有する被膜を形成せしめる場合には、硬化促進、低温硬化などを可能とする目的で各種の硬化剤が使用可能である。硬化剤としては各種エポキシ樹脂硬化剤、あるいは各種有機ケイ素樹脂硬化剤などが適用される。

これらの硬化剤の具体的な例としては、各種の有機酸およびそれらの酸無水物、窒素含有有機化合物、各種金属錯化合物あるいは金属アルコキシド、さらにはアルカリ金属の有機カルボン酸塩、炭酸塩などの各種塩、さらには、過酸化物、アソビスイソブチロニトリルなどのラジカル重合開始剤などが挙げられる。これらの硬化剤は2種以上混合して使用することも可能である。これらの硬化剤の中でも本発明の目的には、塗料の安定性、コーティング後の塗膜の着色防止などの点から、特に下記に示すアルミニウムキレート化合物が有用である。

ここでいうアルミニウムキレート化合物とは、

一般式 $A \ell Y_n Z_{3-n}$ で示されるアルミニウムキレート化合物である。

(但し式中、YはO.L (Lは低級アルキル基)、Zは一般式 $M^1 COCH_2 COM^2$ (M^1 、 M^2 はいずれも低級アルキル基) で示される化合物に由来する配位子、および一般式 $M^3 COCH_2 COOM^4$ (M^3 、 M^4 はいずれも低級アルキル基) で示される化合物に由来する配位子から選ばれる少なくとも1つであり、nは0、1または2である。 $A \ell Y_n Z_{3-n}$ で示されるアルミニウムキレート化合物のうちで、組成物への溶解性、安定性、硬化触媒としての効果などの観点からして、アルミニウムアセチルアセトネット、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネット、アルミニウムマジ- α -ブトキシド-モノエチルアセトアセテート、アルミニウムマジ- β -プロポキシド-モノメチルアセトアセテートなどが特に好ましい。これらは2種以上を混合して使用することも可能である。

塗布方法としては通常のコーティング作業で用

いられる方法が適用可能であるが、たとえば浸漬法、流し塗り法、スピンドル法などが好ましい。このようにして塗布されたコーティング組成物は一般には加熱乾燥によって硬化される。

加熱方法としては熱風、赤外線などで行うことが可能である。また加熱温度は適用される基体および使用されるコーティング組成物によって決定されるべきであるが、通常は室温から250°C、より好ましくは35~200°Cが使用される。これより低温では硬化または乾燥が不充分になりやすく、またこれより高温になると熱分解、亀裂発生などが起り、さらには黄変などの問題を生じやすくなる。

本発明におけるハードコート性を有する被膜の膜厚は、特に限定されるものではない。しかし、密着強度の保持、硬度などの点から0.1~2.0 μmの間で好ましく用いられる。特に好ましくは、0.4~1.0 μmである。

本発明は、前記B被膜上に帯電防止性を有する反射防止C被膜を設けてなるものであるが、C被

膜は、2層以上の多層膜から形成される。帯電防止性を付与する成分として、例えば、金、銀、銅、鉄、タンクステン、アルミニウム、クロム、ニッケル、インジウム、アンチモン、ITO (Indium-Tin Oxide)、SnO₂などが挙げられるが被膜の光吸収、耐久性の観点からSnO₂が特に有用である。

帯電防止性、すなわち、導電性を有する被膜の厚さは、導電性および透明性の観点から50~5000 Åであることが好ましく、さらには200~3000 Åが好ましい。本発明における導電性を有する被膜を形成する手段としては、液状コーティングあるいは真空蒸着、スパッタリングなどのドライコーティングが適用可能である。特に被膜の緻密性、導電性などの観点からドライコーティングが好ましく使用される。また、ドライコーティングの中でも被膜形成時間の短縮のために真空蒸着、とくに1 Å/sec~5 Å/secの速度で蒸着することが透明性、導電性向上により好ましい。さらに、真空蒸着による被膜形成に際しては、酸素ガス雰囲気下での高周波放電中、好ましくは

1×10^{-3} Torr以下でのガス導入下での蒸着、さらに高周波放電出力を高めること、例えば50ワット以上が透明性、導電性などの観点から好ましく使用される。さらに、導電性を向上させる目的から被コーティング基体を加熱することも有効な手段である。

かかる導電性を有する被膜そのものの透明性としては、全光線透過率で言うところの60%以上、とくに光学用途についてはさらに75%以上を有することが好ましい。また、導電性としては、 $1 \times 10^{13} \Omega/\square$ 以下、とくに厳しい帯電防止性を要求される用途に関しては、 $1 \times 10^{11} \Omega/\square$ 以下であることが好ましい。

C被膜における導電性を有する被膜以外の反射防止膜構成成分としては特に限定されないが、例えばSiO₂、Si₃N₄、ZrO₂、Al₂O₃、TiO₂、TiO₃、Ti₂O₃、Y₂O₃、Yb₂O₃、MgO、Ta₂O₅、CeO₂、HfO₂などの酸化物、MgF₂、AlF₃、BaF₂、LiF、CaF₂、Na₃AlF₆、Na₃Al₂F₇などのフッ化物、Si₃N₄などの窒化物が挙げられる。

これらの物質は、一種のみならず二種以上を組合して使用することも可能である。

また、各層間の密着性向上手段として高周波放電処理、イオンビーム処理などが有効である。さらに、反射防止被膜の最上層に好ましく用いられる低屈折率物質としては、前述の SiO_2 、 Al_2O_3 などの酸化物、 MgF_2 、 AlF_3 、 BaF_2 、 LiF 、 CaF_2 、 Na_3AlF_6 、 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{F}_9$ などのフッ化物などが好ましい例として挙げられるが、硬度、密着性、耐水性、耐熱性の点から SiO_2 を主成分としてなる被膜が特に好ましい。ここで SiO_2 を主成分としてなる低屈折率被膜とは、 SiO_2 が被膜中に 50 重量% 以上含有するものであり、それ以外の添加可能な成分としては、特に限定されるものではない。

本発明の帯電防止性を有する反射防止 C 被膜は、前記のとおり、導電性を有する被膜を少なくとも一層有し、さらに他成分からなる層を一層以上有する多層膜からなるものであるが、ここで多層膜の膜構成の組合せとしては、プラスチック基体の屈折率、さらにはハードコート性を有する被膜の

膜厚および屈折率などによって、その最適な組合せは異なる。また、要求される反射防止特性、あるいはその他の物理特性、さらには耐久特性などによっても、その最適な組合せは異なる。とくに反射防止特性に関してはすでに多くの組合せが提案されており（光学技術コンタクト Vol. 9, No. 8, 17~23, (1971), 'OPTICS OF THIN FILMS' 159 ~ 283, A. VASICEK (NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY) AMSTERDAM (1960)）、本発明においてもこれらの組合せを用いることは何らの問題もない。本発明を光学用途、とりわけ光学用レンズに適用する場合には導電性を有する被膜を最下層（B 被膜上の第 1 層目）、または中間層とし、最上層（反射防止被膜の最外層）に SiO_2 を主成分としてなる被膜を有することが、表面硬度、反射防止特性、耐薬品性、耐候性などの点からもっとも好ましい。

一方、かかる 2 層以上からなる帯電防止性を有し、反射防止性を有する被膜は、その帯電防止性と反射防止性を必要とする部分に少なくとも設け

られておれば充分であり、従ってプラスチック基体の表面全体であっても、その一部分であっても何ら問題はない。

つぎに本発明における、撥水性有機物の被覆において、膜厚は、反射防止効果を低下させないという観点から 500 Å 以下に設定することが好ましい。かかる 500 Å 以下の厚みを有するとは、平均の厚みが 500 Å 以下であることを意味する。一般にプラスチック反射防止被膜の最外層である SiO_2 などは微視的、たとえば電界放射型走査電子顕微鏡などで観察すると 100 ~ 500 Å の粒状物の堆積したものであることが確認される。従って撥水性有機物を被覆せざるとは、これらの堆積物の粒子間隙にも入り込んだような状態で存在する場合も含む。しかし、撥水性を有する有機物の被覆としては、実質的に反射防止被膜の最外層である被膜全体を覆っていることが好ましい。

撥水性有機物質としては、撥水機能を有するものであれば特に限定されないが、とくに効果的なものとしては室温硬化型あるいは低温硬化型の有

機ポリシロキサン系重合物、中でもポリジメチルシロキサン系重合物がその水に対する静止接触角を大きくすることが可能なことから好ましく使用される。かかる硬化性有機ポリシロキサンの具体例としては末端にシラノール基を有するポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリメチルビニルシロキサンなどのポリアルキル、ポリアルケニル、あるいはポリアリールシロキサンに各種の架橋剤、例えはテトラアセトキシシラン、テトラアルコキシシラン、テトラエチルメチルケトオキシムシラン、テトライソプロペニルシランなどの四官能シラン、さらにはアルキルあるいはアルケニルトリアセトキシシラン、トリケトオキシムシラン、トリイソプロペニルシラン、またはトリアルコキシシランなどの 3 官能シランなどを添加混合したもの、場合によってはあらかじめ反応させたものがある。他の硬化性を有するポリシロキサンの例としては Si-H 結合を有するポリシロキサンと不飽和基を有する化合物を白金化合物などの触媒存在下に反応させて硬化させる

ことなども挙げることができる。他の効果的なものとしてはフッ素含有混合物、とくにバーフルオロ基含有(メタ)アクリレートを含むポリマーおよび他のモノマーとの共重合体がある。これらの重合物中には架橋硬化せしめる目的で各種の官能基を導入させたものも使用されるが、その具体例としてはヒドロキシ(メタ)アクリレートなどの水酸基含有モノマー、(メタ)アクリル酸などのカルボキシル基含有モノマーなどとの共重合体が挙げられる。さらにはアリル(メタ)アクリレートなどの反応性の異なる二重結合を有するモノマーとの共重合体も架橋硬化可能な例として挙げられる。かかる共重合体の重合形態としてはとくに限定されず、ランダム共重合体、ブロック共重合体などが適用可能であるが、撥水性、被コーティング物との密着性向上などの点からブロック共重合体がとくに好ましく使用される。

以上の組成物中には硬化を促進させる目的、あるいは硬化可能ならしめる目的から各種の硬化剤、3次元架橋剤を添加することもできる。これらの

用される。

これらの有機物の被覆は通常揮発性溶媒に希釈して塗布される。溶媒として用いられるものは、特に限定されないが、使用にあたっては組成物の安定性、無機物に対する濡れ性、揮発性などを考慮して決められるべきである。また溶媒は1種のみならず2種以上の混合物として用いることも可能である。

また本発明の有機物中には反応性のない物質を透明性、耐久性などの他性能を大幅に低下させない範囲で各種添加させることも可能である。とくに塗布時におけるフロー向上の目的には、前述の界面活性剤の添加が有効である。

本発明の有機物の被覆としての好ましい例としては、前記有機ポリシロキサン系重合物、フッ素含有有機物などからなる被膜を形成する以外に、例えば有機ケイ素化合物が存在する環境下で表面処理することによって被覆させることも可能である。ここでいう有機ケイ素化合物とは、加水分解可能な任意の置換基を有するケイ素化合物である

具体例としてはシリコーン樹脂硬化剤、シランカップリング剤、各種金属アルコレート、各種金属キレート化合物、イソシアネート化合物、メラミン樹脂、多官能アクリル樹脂、尿素樹脂などがある。

有機物の被覆に際する乾燥および/またはその硬化方法としては適用される反射防止被膜を有する基体および使用される物質によって決定されるべきであるが、通常は室温以上、100°C以下の加熱処理、さらには硬化性官能基、例えば重合体もしくはオリゴマ中の2重結合などを利用して紫外線、電子線、γ線などの放射線を用いて硬化させることもできる。

次にかかる有機物の被覆方法としては通常のコーティング作業で用いられる方法が適用可能であるが、反射防止効果の均一性、さらには反射干涉色のコントロールという観点からスピンドル塗装、浸漬塗装、カーテンフロー塗装などが好ましく用いられる。また作業性の点から紙、布などの材料に液を含浸させて塗布流延させる方法も好ましく使

が、具体的な例としては、下記一般式(IV)で示される有機ケイ素化合物を挙げることができる。

$$R^{10}R^{11} - R^{12} - Si - A_{3-1-b} \quad (IV)$$

(ここで、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は各々水素、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリル基、アリール基、ハロゲン化アリール基から選ばれる1種であり、 a 、 b はそれぞれ0または1であり、 A は、加水分解性基である。)

一般式(IV)中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は、各々同種であっても異種であってもよい。

かかる一般式(IV)中の $R^{10}R^{11}$ 、 $R^{12} - Si$ で示される有機ケイ素置換基の具体的な代表例としては、トリメチルシリル、ジメチルシリル、メチルフェニルシリル、ビニルジメチルシリル、エチルジメチルシリル、ジエチルメチルシリル、トリエチルシリル、アリルジメチルシリル、ジ-アミノプロビルジメチルシリル、ジ-アミノプロビルジエチルシリル、ジ-アミノプロビルエチルメチルシリル、p-ビフェニルジメチルシリル、ビス(p-ビフェニル)メチルシリル、ビス(p-ビフェニル)

フェニルシリル、 α -ビフェニルジフェニルシリル、プロモメチルジメチルシリル、トリフェニルシリル、ビス(クロロメチル)メチルシリル、クロロメチルジメチルシリル、 α -クロロプロピルジメチルシリル、ヨードメチルジメチルシリル、フロロメチルジメチルシリル、 α -(3,3,3-トリフロロ)プロピルジメチルシリル、 α -バーフロロアルキルプロピルジメチルシリル、 α -プロピルジメチルシリル、 β -プロピルジメチルシリル、 γ -プロピルジメチルシリル、 δ -プロピルジメチルシリル、 ϵ -プロピルジメチルシリル、 ζ -プロピルジメチルシリル、 η -プロピルジメチルシリル、 κ -プロピルジメチルシリル、 λ -プロピルジメチルシリル、 μ -プロピルジメチルシリル、 ν -プロピルジメチルシリル、 ρ -プロピルジメチルシリル、 σ -プロピルジメチルシリル、 τ -プロピルジメチルシリル、 ω -プロピルジメチルシリル、 ω -メタクリロキシプロピルジメチルシリル、 ω -グリシドキシプロピルジメチルシリル、 ω -シアノエチルジメチルシリル、 ω -メルカブ

シリル、ビロール、ビロリジニルなどの環状アミノ基または、イミノ基、アセトアミドなどのアミド基、シラノール基、ビニロキシ、アリルオキシなどのアリロキシ基、フェノキシ、トリクロロフェノキシ、ニトロフェノキシなどのアリーロキシ基、ジメチルケトオキシム、メチルエチルケトオキシムなどのケトオキシム基、 α -メチルカルバメート、 α -(3-クロロフェニル)カルバメートなどのカルバメート基、ジメチルアミノキシ、ジエチルアミノキシなどのジアルキルアミノキシ基、ベンジロキシ、フェネチロキシなどのアラルキロキシ基、フルフリロキシなどのヘテロシクロアルコキシ基、シクロヘキシロキシなどのシクロアルコキシ基、メチルビニロキシ基、ウレア、ジフェニルウレアなどのウレア基などがその具体例として挙げられる。なお、Aが、アミノ基、アミド基、オキシムの一種であるジオキシム基、ジあるいはトリアルコキシ基、ウレア基などにおいては、一般式(IV)中の $R^{10}R^{11}$ 、 R^{12} 、 $Si-$ で示される有機ケイ素置換基が一分子内に2個以上含まれた

トプロピルジメチルシリル、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルジメチルシリル、 α -フロロプロピルジメチルシリル、 γ -(3,3-ジフロロ)プロピルジメチルシリルなどが挙げられる。

とくに、水焼け防止性効果が大きい、さらには、防汚性に優れているなどの点からトリメチルシリル、ジメチルシリル、 α -(3,3,3-トリフロロ)プロピルジメチルシリル、フェニルジメチルシリルなどの有機ケイ素置換基などが好ましく使用される。

一般式(IV)中、Aで示される置換基としては、クロル、ブロムなどのハロゲン基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、 β -クロロエトキシなどのアルコキシ基、エトキシメトキシ、メトキシメトキシなどのアルコキシアルコキシ基、アセトキシ、トリフロロアセトキシ、ベンゾエートなどのカルボキシ基、アミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、エチルアミノ、アリルアミノ、アニリノ、 α -ブチルアミノなどのアミノ基、イミダゾリル、ビペリジル、1,2,4-トリアゾリル、1,2,3-トリア

化合物であっても何ら問題はない。

以上の有機ケイ素化合物は、処理の均一化、取り扱い易さなどの点から沸点が50℃から250℃のものが好ましく使用される。とくに処理後の操作が簡単で、比較的臭気が少ないとからシラザン化合物、中でもジシラザン化合物、あるいは、アセトアミド化合物、低級アルコキシ化合物がより好ましく適用される。

かかる有機ケイ素化合物は、一種のみならず、二種以上を併用することも可能であるし、二種以上を用いて段階的に処理することも可能である。

前記有機ケイ素化合物を含む環境下での処理とは、具体的には、前記有機ケイ素化合物中の浸漬あるいはそれらの蒸気中への暴露などである。処理時間、処理温度などは目的および基材に応じて決められるべきであるが、通常処理時間は、1分間から20時間、処理温度は、10℃から100℃の範囲で行われる。

また、前記有機ケイ素化合物は、必要に応じて水、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、

ハロゲン化炭化水素などの溶剤で希釈されていてもよいし、加水分解を促進する目的で酸、アルカリなどが添加されていても何ら問題ではない。とくに安全性、揮発性などの点からフッ素化合物で希釈したものが好ましく用いられる。また、芳香を発せしめるためにアルコール、ケトンなどの溶剤も好ましく使用される。

本発明における有機ポリシロキサン系重合物による撥水処理および有機ケイ素化合物による撥水処理は、目的に応じて使いわけが可能である。

さらに本発明における多機能を有するフォトクロミック物品の表面反射率は、3パーセント以下、かつ水に対する静止接触角が60度以上であることが実用面から好ましい。ここで表面反射率とは被膜形成面での全光線における反射率のことであり、物品の両面にそれぞれA～Dの被膜が形成されている場合には、その両面での反射率と定義されるものである。被膜形成後の物品の表面反射率が3%を越える場合には、反射防止効果が充分でない。物品が無色透明な場合には100%から

上を目的に各々の界面を前処理することが可能である。かかる前処理とは、濃度にもよるが酸、アルカリなどによる薬品処理や活性化ガス処理が挙げられる。特に、A被膜中のフォトクロミック化合物の分解を防止し、密着性を顕著に発現させるためとB被膜とC被膜の密着性向上のために活性化ガス処理が有効である。

かかる活性化ガス処理とは、常圧、もしくは減圧下において、生成するイオン、電子あるいは、励起された気体による処理である。これらの活性化ガスを生成させる方法としては、例えば、コロナ放電、減圧下での直流、低周波、高周波あるいはマイクロ波による高電圧放電などによるものである。特に減圧下で高周波放電によって得られる低温プラズマによる処理が、再現性、生産性などの観点から、好ましく使用される。ここで使用されるガスは、特に限定されるものではないが、具体例としては酸素、窒素、水素、炭酸ガス、二酸化硫黄、ヘリウム、ネオン、アルゴン、フレオン、水蒸気、アンモニア、一酸化炭素、塩素、一酸化

物品の全光線透過率を引いた値の半分がその面の表面反射率とも言うことができる。

すなわち、表面反射率が3%を越える場合には、眼鏡用レンズではゴースト、フレアなどと呼ばれる反射像を生じて目に不快感を与える場合がある。また、ルッキンググラス、CRT用フィルターなどでは、面上の反射した光のために内容物、表示文字などが判然としないという問題が生ずる。

また、前記多機能を有するフォトクロミック物品においては水に対する静止接触角が60度以上であることが好ましいが、ここで水に対する静止接触角とは直径2ミリ以下の水滴を光学物品上に形成させ、その時の接触角を測定するところの液滴法である。静止接触角が、60度未満であると充分な撥水性を有しないばかりか、汚れも除きにくい。

本発明では、A被膜を被覆する際の基体との密着性向上、B被膜を被覆する際のA被膜との密着性向上、C被膜を被覆する際のB被膜との密着性向上、D被膜を被覆する際のC被膜との密着性向

窒素、二酸化窒素などが挙げられる。これらは、一種のみならず、二種以上混合しても使用可能である。

以上のようにして形成されたA被膜、B被膜、C被膜、D被膜からなる多機能を有するフォトクロミック物品は、耐久性の良好なフォトクロミック性を有し、表面が傷つきにくいものであり、さらに、優れた反射防止効果、帯電防止効果を有し、湿度依存性もない。さらには、これらの機能に加えて、汚れが取れ易く、撥水性を有しているので水滴が落ち易い、水焼けがしないなどの長所を有するものであることから光学レンズなどに好ましく使用される。

[実施例]

以下に実施例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

(1) A被膜の作製

(イ) コーティング用組成物の作成

メチルメタクリレート/ブチルメタクリレート

ノブチルアクリレート/アクリル酸/ヒドロキシエチルメタクリレートからなる共重合体のトルエンの50重量%溶液300gをさらにジメチルホルムアミドで25重量%に希釈し、メラミン樹脂15g、フォトクロミック化合物として1-(3-メチルベンジル)4,4'-ジメチルスピロ[インドリノ-2,3'-[3H]ナフト[2,1-b](1,4)-オキサジン]10.5gを添加してコーティング用組成物とした。

(ロ) 塗布および乾燥

前記(イ)で得られたコーティング用組成物をプラスチック基体としてCR-39(ジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体)のプラノレンズを使用し、前記(1)で調製した、コーティング組成物を基体に引き上げ速度20cm/minの条件で浸漬法で塗布し、次いで、82°Cで、1.2minの予備硬化を行い、更に100°Cで、4hrの乾燥を行った。

(②) B被膜の作製

(イ) コーティング用組成物の作製

/SiO₂を真空蒸着法でこの順序にそれぞれ光学膜厚をλ/4、λ/4、λ/4(λ=521nm)に設定して多層被覆させた。得られた反射防止物品の反射干渉色は緑色を呈し、表面反射率は1パーセントであった。

(4) D被膜の作製

(イ) コーティング組成物の作製

両末端にシラノール基を有するジメチルポリシリコサン(数平均分子量26,000)10部に炭化水素系溶媒であるアイソバーレを10部加えて溶解し、これにエチルトリニアセトキシシラン1部、ジブチルスズアセテート0.05部をそれぞれ添加混合し、一昼夜室温放置した。その後さらにメチルイソブチルケトン648部、シクロヘキサン432部を加えてコーティング組成物を得た。

(ロ) 塗布および乾燥

前記(3)によって得られた反射防止効果を有する帯電防止物品に前記(イ)で作製したコーティング組成物を引き上げ速度10cm/minで浸漬塗布

回転子を備えた反応器中にアグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン214gを仕込み、マグネチックスターラーを用いて搅拌しながら、0.05規定塩酸水溶液31gを液温を10°Cに保ちながら滴下し、滴下終了後さらに30分間搅拌を続けて、加水分解を行なった。得られた加水分解物に蒸留水255g、シリコーン系界面活性剤1gを添加混合し、さらにメタノール分散コロイド状シリカ(平均粒子径1.2±1μm、固形分30%)500g、アルミニウムアセチルアセトネット15gを添加し、充分搅拌した後、コーティング用組成物を得た。

(ロ) 塗布および乾燥

前記(1)で得られたA被膜を有するCR-39レンズに、前項(2)、(イ)で得られたコーティング用組成物を浸漬法で引き上げ速度10cm/minの条件で塗布し、100°Cで、4hrの乾燥を行った。

(3) C被膜の作製

前記(2)によって得られたハードコート性を有する被膜の両面上に、無機酸化物質のSiO₂/TiO₂

後、一晩室温乾燥を行い、目的とするフォトクロミック性、帯電防止性、反射防止性、撥水性機能を有する物品が得られた。得られた多機能を有するフォトクロミック物品の反射干渉色は緑色を呈していた。

(5) 試験結果

得られた多機能を有するフォトクロミック物品の性能は、下記の方法に従って試験を行った。結果は、第1表に示す。

(イ) 外観

目視により、異状の有無を判定した。

(ロ) 密着性試験

試験方法として被膜面に1mm角の基体に達するゴバン目を被膜の上から鋼ナイフで100個入れて、セロハン粘着テープ(商品名“セロテープ”ニチバン社製)を強く貼りつけ、90度方向に急速に剥がし、被膜剥離の有無を観べた。

(ハ) 硬度

#0000のスチールウールを用い、1.5kgの荷重下で反射防止被膜表面を50回こすり、傷

付き具合を判定する。判定基準は、

A … 傷がつかない。

B … 多く傷が発生する。

(二) フォトクロミック性能

両面45度で2週間屋外暴露し、その後ケミカルランプを励起光源として光照射して発色させ、発色状態および消色速度を肉眼にて観察した。

判定は、次のように行った。

○…未処理品と比べて変化が認められない。

△…未処理品と比べて変化が認められる。

×…光照射しても全く発色しない。

(ホ) 帯電防止性

20℃、30パーセントRHの温調室でレンズ表面を鹿皮でこすり乾燥した灰の付着具合を判した。

A : 灰が付着しない。

B : 灰が付着する。

(ヘ) 水に対する静止接触角

接触角計(協和界面科学機製、CA-D型)を使用し、室温下で直径1.5mmの水滴を針先に作

エノールAのエチレンオキサイド2モル付加体に1モルのアクリル酸をエステル化により結合させた水酸基含有化合物1モルに対し、ヘキサメチレンジイソシアネートを0.9モル付加させて多官能アクリレートモノマーを含むモノマー70部とスチレン30部をイソプロピルバーオキサイドを重合開始剤としてキャスト重合し、さらに酸素プラズマで表面処理した基体を用いた。

実施例3

実施例1において、(4)項(イ)、(ロ)を下記の方法に変える以外は、すべて同様に行った。

ヘキサメチレンジシラザン10部、メチルイソブチルケトン10部からなる液を底部に入れた容器の中に実施例1の(3)で得た反射防止物品を吊り下げ、ヘキサメチレンジシラザン、メチルイソブチルケトンの蒸気に30分間暴露し有機ケイ素化合物処理を行った。試験結果は、第1表に示す。

比較例1

実施例1において(4)のD被膜を設けない以外は、すべて同様に行った。試験結果は、第1表に示す。

り、これをレンズの凸面の最上部に触れさせて、液滴を作った。この時に生ずる液滴と面との角度を測定し、静止接触角とした。

(ト) 耐汚染性テスト

水道水5mlをレンズ凹面にしたたらせ、室温雰囲気下で48時間放置後、布で拭いた時の水垢が除去できた時を良好とし、除去できなかった時を不良とした。

(チ) 表面反射率

S M - 3 カラーコンピューター(スガ試験機(株)製)を使用し、全光線透過率を測定し下式により、片面の表面反射率(%)を求めた。

$$\text{表面反射率}(\%) = \frac{100 - \text{サンプルの全光線透過率}}{2}$$

実施例2

プラスチック基体を下記基体に変える以外は、すべて実施例1と同様に行った。試験結果は、第1表に示す

プラスチック基体として、テトラブロムビスフ

第1表

例番	外観	密着性	硬度	70℃(100%) 溶離性	帯電防止性	静止接触角	耐汚染性	表面反射率	
								112	110
実施例1	良好	良好	A	A	A	112	良好	1%以下	1%以下
実施例2	良好	良好	A	A	A	110	良好	1%	1%以下
実施例3	良好	良好	A	A	A	95	良好	1%以下	1%以下
比較例1	良好	良好	A	A	A	20	不良	1%以下	1%以下

【発明の効果】

本発明によって得られる多機能を有するフォトクロミック性を有する物品には、以下のような効果がある。

- (1) 表面反射が少なく、かつ表面硬度が高く、実用耐久性に優れている。
- (2) 濡度依存性がなく帯電防止性に優れている。
- (3) 接水性があるために、雨滴が付いても容易に振り落とすことができ、また水垢などが付着した後、乾燥されても容易に除去することができる。
- (4) 耐熱性、耐水性に優れている。
- (5) 繰り返し性、発消色に優れたフォトクロミック性を有する。

特許出願人 東レ株式会社

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 3 [1991] -35236

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Co., Custom Division
P.O. Box 4828, Austin, Texas 78765 USA

Code: 102-67189

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL
KOKAI PATENT APPLICATION No. Hei 3 [1991]-35236

Int. Cl.⁵: G 03 C 1/685
C 09 K 9/02
//G 11 B 7/135

Sequence Nos. for Office Use: 8910-2H
8930-4H
8947-5D

Application No.: Hei 1-170476

Application Date: June 30, 1989

Publication Date: February 15, 1991

No. of Claims: 1 (Total of 13 pages)

Examination Request: Not requested

ARTICLES WITH PHOTOCHROMATIC CHARACTERISTICS

Inventors: Naoki Shimoyama
Toray Corp.
Shiga Business Office
1-1-1 Sonoyama, Otsu-shi
Shiga-ken

Kazunori Ohashi
Toray Corp.
Shiga Business Office
1-1-1 Sonoyama, Otsu-shi
Shiga-ken

Takashi Taniguchi
Toray Corp.
Shiga Business Office
1-1-1 Sonoyama, Otsu-shi
Shiga-ken

Applicant: Toray Corp.
2-2-1 Muro-cho
Nihonbashi, Chuo-ku
Tokyo

[There are no amendments to this patent.]

Claim

Articles with photochromatic characteristics characterized by the fact that A, B, C and D below are laminated onto a plastic base material in the stated order:

- A. coated film mainly consisting of an organic polymer that contains a photochromatic compound;
- B. a hard coating film;
- C. at least two antireflective film layers having antistatic characteristics;
- D. a water repellent organic film.

Detailed explanation of the invention

Industrial application field

The present invention pertains to photochromatic materials that have many functions, and the invention further pertains to optical lenses.

Prior art

Some methods of producing optical articles using photochromatic compounds are suggested.

For example, a method wherein a thin transparent inorganic oxide film such as SiO [sic], SiO_2 , Al_2O_3 , or ZrO_2 is deposited on the surface of a plastic base material containing an organic photochromic material is disclosed in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 58-1983]-34437.

Furthermore, a method wherein a film containing spiro oxazine is formed on a base material, a hard coat three-dimensional crosslinking polymer film is formed on the above-mentioned layer and an antireflective film made of an inorganic material is further formed is disclosed in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 64 [1989]-30744.

Problems to be solved by the invention

However, the technology disclosed in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 58[1983]-34437 does not provide durability at the time of formation of a thin transparent inorganic oxide film on the base material, for example, formation of cracks occur on

the coated film due to heat since the film is directly deposited on the plastic base material.

On the other hand, an adequate degree of surface hardness and highly durable photochromatic characteristics can be achieved in the technology disclosed in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 64 [1989]-30744, but adsorption of dust is likely to occur and any droplet adsorbed water is likely to be left behind.

The present invention is to eliminate the above-mentioned problems in prior arts and the objective of the present invention is to produce photochromatic articles having antistatic characteristics, antireflective characteristics, and water repellency.

Means to solve the problem

In order to achieve the above-mentioned objective, the present invention has the structure described below.

"Articles with photochromatic characteristics characterized by the fact that A, B, C and D below are laminated onto a plastic base material in the stated order:

- A. a coated film mainly consisting of an organic polymer that contains a photochromatic compound;
- B. a hard coating film;
- C. at least two antireflective film layers having antistatic characteristics;
- D. a water repellent organic film."

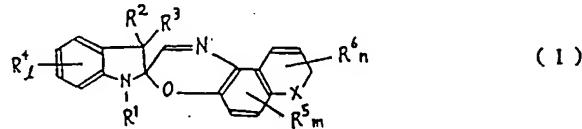
For the plastic base material used in the present invention, moldings of acrylic resin, polycarbonate, polyester, cellulose derivative resin, diethylene glycol bisallyl carbonate polymer, di(meth)acrylate polymer of (halogenated) bisphenol A and the

copolymers thereof, urethane-modified di(meth) acrylate polymer of (halogenated) bisphenol A and the copolymer thereof, polystyrene and copolymer thereof, for example, lens, sheet, film, etc., can be mentioned. Furthermore, dyes and pigments can be used for coloring and it is possible to add a special ultraviolet absorber, and optical dyes for an increase in the contrast and a fashion sense.

In the present invention, an organic polymer coated film A containing a photochromatic compound is formed on the above-mentioned base material as the first layer and for examples of a compound having photochromatic characteristics, spiro oxazine, spiropryrane, azo compound, fulgide compound, triallyl methane compound, salicylidene aniline compound, dithizone mercury compound, etc. can be mentioned.

Among those listed above, from the standpoint of decoloring characteristics, repeated coloring and decoloring, light resistance, etc., spiro oxazine compound is especially desirable.

For spiro oxazine compound, for example, the compound shown in the general formula (I) below can be mentioned.



(Wherein, X is C-R⁷ or a nitrogen, R⁷ is selected from the group consisting of hydrogen, C₁-C₈ alkyl groups, alkoxy groups and halogens. R¹ is selected from the group consisting of C₁-C₈ alkyl groups and C₇-C₂₀ substituted or nonsubstituted aralkyl group. R² and R³ are each selected among the group of hydrogen, C₁-C₅ alkyl group, phenyl group, mono- and di- substituted phenyl group, and

benzyl group, or R² and R³ may be bonded to form an alicyclic ring containing 6-8 carbon atoms (includes spiro carbon atom), norbonyl group or adamantyl group. R⁴, R⁵ and R⁶ are selected among the group of C₁-C₅ alkyl group, alkoxy group, halogen, nitro group, cyano group, hydroxy group, C₁-C₅ halo alkyl group, alkoxy carbonyl group, and amino group. l is an integer of 0-4, m is 0-2, and n is 0-3.)

In this case, when l, m and n are 2 or higher, R⁴, R⁵ and R⁶ may be the same or different.

For the spiro oxazine compound shown in general formula (I) above, known spiro(indoline) oxazine compound, spiro(indoline) pyridoxazine compound, etc., can be mentioned (Japanese Kokoku Patent Application No. Sho 45[1970]-28892, Japanese Kokai Patent Application No. Sho 55[1980]-36284, Japanese Kokai Patent Application No. Sho 60[1985]-53586, Japanese Kokai Patent Application No. Sho 60[1985]-112880, Japanese Kokai Patent Application No. Sho 61[1986]-233079, DE P 33456259).

One of the above-mentioned photochromatic compounds can be used, but two or more different ones can be used in combination to further increase the absorption wavelengths of the coloring source, to mix colors, and to increase the apparent wear resistance.

In this case, spiro oxazine compounds having a hydrogen, alkyl groups with 1-6 carbon atoms or alkoxy groups are especially desirable from the standpoint of light fastness, and a compounds containing a hydrogen, methyl group or methoxy group is preferable.

The above-mentioned photochromatic compound is dispersed in an organic polymer matrix and used or a polymeric functional group is introduced to the photochromatic compound and used as a

copolymerizable monomer, for example, as a copolymer with an acrylic monomer. For the polymeric functional group, acrylic group, allyl group, vinyl group, etc. can be mentioned, and for a photochromatic compound having a polymeric functional group, compounds such as those described in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 63[1988]-93788, Japanese Kokai Patent Application No. Sho 63[1988]-199279, and Japanese Kokai Patent Application No. Sho 63[1988]-250380 can be mentioned.

The organic polymer used in this case is not especially limited as long as the solubility with the photochromatic compound is adequate. For specific examples of organic polymers used in this case, acrylic resins, polyurethane resins, epoxy resins, melamine resins, polyvinyl acetate resins, polycarbonate, polystyrene resins, cellulose resins, for example, cellulose acetate, cellulose acetate butyrate, cellulose acetate propionate, hydroxyethylcellulose, hydroxypropylcellulose, etc.; furthermore, polyvinyl alcohol, urea resins, nylon resins, etc. can be mentioned. Furthermore, two or more different types of the above-mentioned resins can be used in combination, or a variety of hardeners, crosslinking agents, etc. can be added and three-dimensional crosslinking can be carried out. From the standpoint of repeat application of the photochromatic compound and coloring and decoloring speed of the photochromatic compound, it is especially desirable when a matrix produced by a crosslinking reaction for an acrylic resin having a hydroxyl group, or carboxy group on the side chain with a melamine resin, or a matrix produced by a crosslinking reaction of an acrylic resin having an amino group with an epoxy resin is used as an organic polymer.

As a method used for production of a polymer upon copolymerization of a photochromatic compound having a polymeric functional group and another monomer in the present invention, radical polymerization with a radical polymerization initiator can be used effectively, and for the monomer used in this case:

- I) a monomer containing a carboxyl group, for example, acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, itaconic acid, maleic acid, fumaric acid, etc.,
- II) a monomer containing a hydroxyl group, for example, 2-hydroxyethylacrylate, hydroxypropylacrylate, 2-hydroxyethylmethacrylate, hydroxypropylmethacrylate, hydroxybutylacrylate, hydroxybutylmethacrylate, allyl alcohol, methallyl alcohol, etc.,
- III) alkyl acrylate or methacrylate containing nitrogen, for example, dimethylaminoethyl acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, etc.
- IV) polymeric amide, for example, acrylamide, methacrylamide, etc.,
- V) polymeric nitrile, for example, acrylonitrile, methacrylonitrile, etc.
- VI) alkyl acrylate or methalkyl acrylate, for example, methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, 2-ethyl hexyl acrylate, etc.,
- VII) polymeric aromatic compounds, for example, styrene, α -methyl styrene, vinyl toluene, t-butyl styrene, etc.,
- VIII) α -olefins, for example, ethylene, propylene, etc.,
- IX) vinyl compounds, for example, vinyl acetate, vinyl propionate, etc.,
- X) diene compounds, for example, butadiene, isoprene, etc.,

XI) monomer containing an ionic group, for example, styrene sodium sulfonate, 2-acrylamide-2-methyl propane sulfonate, (3-sulfopropyl)-potassium methacrylate, N-(3-sulfo propyl)-N-methacryloxy ethyl-N,N-dimethylammonium betaine, etc., can be mentioned.

As for the polymerization initiator, there are organic azo compounds, hydrogen persulfate perchloride, and a redox type polymerization initiator wherein inorganic water-soluble polymerization initiator and a reducing agent such as disulfite, ferrous salt and ascorbic acid can be mentioned.

The above-mentioned radical polymerization reaction is performed by a standard solution polymerization reaction method and as for the organic solvent used in this case, solvents commonly used in standard solution polymerization reaction, for example, ester type solvent such as ethyl acetate and butyl acetate, alcohol type solvent such as ethanol and isopropyl alcohol, ketones such as acetone and methyl ethyl ketone, alkylene glycol alkyl ether type solvent such as ethyl Cellosolve, aromatic type solvent such as toluene, and hydrocarbon type solvent such as hexane and cyclohexane can be mentioned.

In this case, it is desirable for the thickness of the coated film A in the present invention to be at least 1 μm , preferably at least 2 μm , from the standpoint of prevention of nonuniform color density due to the film thickness. Furthermore, from the standpoint of coating characteristics and uniformity, a thickness of not more than 100 μm is desirable and not more than 50 μm is especially desirable.

The amount of the photochromatic compound included in the coated film A is to be determined based on the characteristics

required, in particular, in relation to the color density, and an amount in the range of 0.1-20 wt% is desirable for an optical lens represented by sunglass lens and corrective lens, and 0.5-15 wt% is further desirable in this case. In the case when the amount used is 0.1 wt% or less, color density at near ambient temperature is inadequate. On the other hand, when the amount used exceeds 20 wt%, it is necessary to increase the amount of the solvent used for the matrix resin from the standpoint of solubility, and formation of a coated film with an adequate film thickness is made difficult.

As for a method used for coating the film A onto the base material in the present invention, coating is performed for a coating solution consisting of a mixed solution of the above-mentioned matrix resin and photochromatic compound or a copolymeric polymer by means of dip coating method, spray coating method, bar coating method, casting coating method, curtain coating method and rotation coating method; furthermore, a method can be used wherein coating of the matrix resin onto the base material is carried out first; then, the photochromatic compound is added to the matrix resin using a dye method, etc.

As for the solvent used for coating of the above-mentioned composition, a variety of organic solvents can be used in this case as well, and in specific terms, solvent capable of dissolving both of the matrix resin and photochromatic compound, for example, a variety of alcohols, ketones, ethers, esters, aromatic hydrocarbon (halides), aliphatic hydrocarbon (halides), Cellosolves, a varieties formamides, sulfoxides, etc., can be mentioned, and it is not especially limited.

In the present invention, a hard coat film is formed on the above-mentioned film A, and for example of film used in this

case, polyvinyl alcohol, celluloses, melamine resins, epoxy resins, polysiloxane resins, acrylic resins, urethane resins, etc., can be mentioned. Among those listed above, thermosetting resins are further desirable from the standpoint of high surface hardness, heat resistance, hot-water resistance, and chemical resistance, and from the standpoint of an increase in the surface hardness, polysiloxane resin is especially desirable.

As for typical examples of compositions capable of forming organo polysiloxane, organic silicon compound shown in the following general formula (II) and/or hydrolysate thereof can be mentioned.



(Wherein, R^8 and R^9 are an organic group with 1-10 carbon atoms and X is a hydrolyzable group. a and b are either 0 or 1.)

In this case, R^8 and R^9 each are a hydrocarbon group having alkyl group, alkenyl group, aryl group, halogen group, epoxy group, glycidoxyl group, amino group, mercapto group, methacryloxy group or cyano group and they may be the same type of group or a different type of group. X can be any hydrolyzable substituents selected among the group of halogen, alkoxy, alkoxy alkoxy, phenoxy or acetoxy group. a and b each are either 0 or 1.

One type or two or more different types of the above-mentioned organic silicon compound can be added. It is especially desirable to use an organic silicon compound containing an epoxy group or glycidoxyl group for application of dye affinity and the value can be increased further.

In general, the above-mentioned composition is diluted in a volatile solvent and coated as a liquid-form composition. The solvent used in this case is not especially limited, and the absence of loss in the surface characteristics is required upon

application, and the solvent should be selected taking factors such as stability of the composition, wettability with the base material, and volatility into account. Furthermore, it is possible to use one type of solvent or the solvent can be used in a form of a mixture of two or more different types.

Furthermore, as a structural component effectively used for an increase in the hardness of the coated film having hard coating characteristics and to increase the adhesion with the antireflective film, a fine particular inorganic oxide can be mentioned. The fine particular inorganic oxide used in this case is not especially limited as long as transparency is not lost in a form of a coated film, and from the standpoint of handling and an increase in transparency, a colloidal sol dispersion can be mentioned. For specific examples of the material, silica sol, titania sol, zirconia sol, antimony oxide sol, alumina sol, etc., can be mentioned. The amount of the fine particular inorganic oxide added is not especially limited, and in order to further increase the above-mentioned effect, it is desirable to include an amount of at least 5 wt%, but not more than 80 wt%. In other words, a significant addition effect cannot be achieved when the amount included is less than 5 wt%; on the other hand, when the amount added exceeds 80 wt%, problems such as inadequate adhesion to the plastic base material, formation of cracks in the film itself, and reduction in the impact resistance are likely to occur.

For the fine particular inorganic oxide, in general, those with a mean particle diameter in the range of 1-200 μ p are used, and a particle diameter in the range of 5-100 μ p is especially desirable.

When the mean particle diameter exceeds 200 μ , the transparency of the coated film produced becomes inadequate, and the degree of turbidity increases, hence it is not possible to produce a thick film. On the other hand, the stability is inadequate and repeatability of the effect is poor when particle diameter is 1 μ or less. In this case, a variety of surfactants and amines can be included to increase the dispersibility of the fine particles without an adverse effect. Furthermore, two or more different types of fine particular inorganic oxides can be used in combination as well without any adverse effect.

Moreover, it is possible to use a varieties of surfactants in the coating composition used for formation of a hard coat film in order to further increase the flow characteristics at the time of coating, and in particular, use of a block copolymer or graft copolymer of dimethyl polysiloxane and alkylene oxide; furthermore, a fluorine-type surfactant is effective.

Furthermore, an ultraviolet absorber can be added to increase the weather resistance, and an antioxidant can be added to improve thermal degradation.

In addition, varieties of inorganic compounds can be further included in the above-mentioned coating composition within an amount that does not cause a significant deterioration in coating performance and transparency, etc. When the above-mentioned additives are used in combination, various characteristics such as adhesion, chemical resistance, surface hardness, wear resistance and dye affinity can be improved. For the above-mentioned additives that can be used in this case, as an inorganic material, a metal alkoxide shown in the following general formula [III] and a variety of chelate compounds and/or a hydrolysate thereof can be mentioned as a desirable materials.



(III)

(Wherein, Q is an alkyl group, acyl group, or alkoxy alkyl group, and the value of m is the same as the valence of the metal M. For examples of M, silicon, titanium, zirconium, antimony, tantalum, germanium, aluminum, etc., can be mentioned.)

In order to produce a coated film having hard coat characteristics in the present invention, a variety of hardeners can be included for the purpose of promoting low-temperature curing, etc. For the hardener, a variety of epoxy resin hardeners or a variety of organic silicon resin hardeners can be used.

For specific examples of the above-mentioned hardeners, various organic acids and acid anhydrides thereof, nitrogen-containing compounds, various metal complex compounds or metal alkoxides can be mentioned; furthermore, a variety of salts of alkali metals, such as organic carboxylates and carbonates, as well as radical polymerization initiators such as peroxides and azobisisobutyronitriles can be mentioned. At least two different types of the above-mentioned hardeners can be mixed and used in combination. Among those listed above, the aluminum chelate compound shown below is especially desirable in the present invention from the standpoint of stability of the coating solution and prevention of coloring of the coated film after coating.

In this case, the aluminum chelate compound is one of the aluminum chelate compounds represented by the general formula AlY_nZ_{j-n} .

(In this case, Y is OL (L is a lower alkyl group), Z is at least one substance selected from the groups of coordinates based on the compound represented by the general formula $M^1COCH_2COM^2$ (M^1 and M^2 are each lower alkyl groups) and coordinates based on the compound

represented by general formula $M^3COCH_2COOM^4$ (M^3 and M^4 are each lower alkyl groups), and n is 0, 1 or 2.) Among the aluminum chelate compounds represented by the general formula AlY_nZ_{3-n} , compounds such as aluminum acetyl acetonate, aluminum bisethyl acetoacetate monoacetyl acetonate, aluminum-di-n-butoxide-monoethyl acetoacetate, aluminum-di-isopropoxide-monomethyl acetoacetate, etc., are especially desirable from the standpoint of solubility in the composition and stability, and acting as a curing catalyst. In this case, a mixture of two or more different types of compounds can be used in combination.

As for the coating method, methods commonly used for standard coating processes can be used in this case as well, and the dip coating process, casting coating process, spin coating process, etc., are desirable. In general, the coating composition coated as described above is cured by means of drying under heat.

With regard to the heating method, hot air, infrared heating, etc., can be used. Furthermore, the temperature used for heating is determined according to the base material and coating composition, but in general, a temperature in the range of room temperature to 250°C is suitable and a temperature in the range of 35-200°C is especially suitable. When the temperature is below the [lower limit of] the above-mentioned range, curing or drying is likely to be inadequate; on the other hand, when the temperature is above the above-mentioned range, thermal decomposition and formation of cracks are likely to occur, and problems such as yellowing are likely to occur, as well.

The thickness of the film having hardcoat characteristics used in the present invention is not especially limited. In this case, from the standpoint of retention of the adhesive strength

and hardness, a thickness in the range of 0.1-20 μm is suitable. And in the range of 0.4-10 μm is especially desirable.

In the present invention, antireflective film C having antistatic characteristics is formed on the above-mentioned coated film B and film C and has a multilayer structure of at least two layers. As a component used for imparting antistatic characteristics, for example, gold, silver, copper, iron, tungsten, aluminum, chromium, nickel, indium, antimony, ITO (Indium-Tin-Oxide), SnO_2 , etc., can be mentioned, and from the standpoint of light absorption and wear resistance, SnO_2 is especially effective.

It is desirable for the thickness of the layer having antistatic characteristics, in other words, the layer having electrically conductivity, to be in the range of 50-5000 \AA from the standpoint of providing sufficient electrical conductivity and transparency, and in the range of 200-3000 \AA is especially desirable. As a means to form the film having electrical conductivity in the present invention, a liquid coating method, a dry coating method such as vacuum deposition, or sputtering is suitable. In this case, from the standpoint of the density of the coated film and electrical conductivity, the dry coating method can be used effectively. Furthermore, for the dry coating, from the standpoint of reduction in the coated film formation time, vacuum deposition, in particular, deposition at a rate of 1 \AA/sec -5 to \AA/sec is especially desirable for increasing the transparency and electrical conductivity. Upon formation of the coated film based on vacuum deposition, it is desirable for the deposition to be carried out in an oxygen atmosphere as a high-frequency energy is being applied, especially, deposition as the gas is being supplied at 1×10^{-3} torr or below, and it is

especially desirable when the output of the high-frequency energy is increased, for example, to at least 50 watts, from the standpoint of increasing the transparency and electrical conductivity. Furthermore, in order to further increase the electrically conductivity, it is effective to heat the coating object base material.

As for the transparency of the above-mentioned coated film having electrical conductivity, it is desirable when at least 60% of the total light transmittance is achieved, and for optical application, at least 75% is especially desirable. Furthermore, it is desirable for the conductivity to be $1 \times 10^{13} \Omega/\square$ or below, and to be $1 \times 10^{11} \Omega/\square$ for applications where especially high antistatic characteristics are required.

The structural component used for the antireflective film in coated film C other than the film having electrical conductivity is not especially limited, and for example, oxides such as SiO_2 , SiO , ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 , MgO , Ta_2O_3 , CeO_2 , HfO_2 , fluorides such as MgF_2 , AlF_3 , BaF_2 , LiF , CaF_2 , Na_3AlF_6 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, and nitrides such as Si_3N_4 can be mentioned.

The above-mentioned substances can be used independently or two or more different substances can be mixed and used in combination.

Furthermore, in order to increase the adhesion between the layers, a treatment such as a high-frequency discharge treatment or ion beam treatment can be used effectively. Moreover, as a material having a low refractive index that can be used effectively for the uppermost layer of the antireflective film, the above-mentioned oxides such as SiO_2 and Al_2O_3 , fluorides such as MgF_2 , AlF_3 , BaF_2 , LiF , CaF_2 , Na_3AlF_6 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, etc., can be mentioned as suitable examples, and from the standpoint of a

sufficient degree of hardness, adhesion, water repellency, and heat resistance, a coating consisting mainly of SiO_2 , is especially desirable. In this case, a coating having a low refractive index mainly consisting of SiO_2 means a film having at least 50 wt% of SiO_2 , and the other components included in the film are not especially limited.

As described above, the antireflective film C having antistatic characteristics used in the present invention is a multilayer film having at least one layer of a coated film displaying electrical conductivity; and a layer consisting of a different component, and the optimum combination of the film structure used in the multilayer film varies depending on the refractive index of the plastic base material, film thickness or refractive index of the hard coat film, etc. Especially, many combinations are being suggested from the standpoint of antireflective characteristics (Optical Technology Contact, Vol. 9, No. 8, 17-23 (1971). "Optics of thin Films," 159-283, A. Vasicek (North-Holland Publishing Company), Amsterdam (1960)) and the above-mentioned suggestions can be used in this case, as well, without any problem. When the present invention is applied in optical applications; in particular, to optical lenses, it is desirable for the electrically conductive film used to be the lowermost layer (the first layer of coated film B) or an interlayer, and a film mainly consisting of SiO_2 is used for the uppermost layer (outermost layer of the antireflective film) from the standpoint of surface hardness, antireflective characteristics, chemical resistance, and wear resistance, etc.

On the other hand, it is adequate when the film having antistatic characteristics and antireflective characteristics comprising the two above-mentioned layers is formed where

antistatic characteristics and antireflective characteristics are required; thus, the film may be formed over the entire surface of the plastic base material or over a part of the surface.

In coating the film consisting of the water repellent organic material used in the present invention, it is desirable to set the thickness of the film to be 500 Å or less so that a reduction in the antireflective characteristics does not occur. In this case, the film thickness of 500 Å or less means that the mean thickness is 500 Å or less. In general, when SiO_2 , which is the outermost layer of the plastic antireflective film, is microscopically observed, for example, when an examination is made by a field emission type scanning electron microscope, deposition of granules in the range of 100-500 Å is observed. Thus, coating of the water repellent organic material means the case where the film is coated among the above-mentioned particulate deposition. However, it is desirable for the water repellent organic material to cover the entire surface of the film that forms the outermost layer of the antireflective film.

As for the water repellent organic material, films having water repellency can be used without any limitation, and use of an ambient-temperature curable or low-temperature curable organic polysiloxane type polymer, especially polydimethylsiloxane type polymers is desirable since it is possible to increase the stationary contact angle of the polymer with water. For specific examples of the above-mentioned curable organic polysiloxanes, compounds produced by mixing polyalkyl, polyalkenyl or polyaryl siloxanes such as polydimethyl siloxane having a silanol group on the end, polymethyl phenyl siloxane, and polymethyl vinyl siloxane with a variety of crosslinking agents, for example, tetrafunctional silanes such as tetraacetoxy silane, tetraalkoxy

silane, tetraethyl methyl ketooxime silane, and tetraisopropenyl silane or trifunctional silane such as alkyl or alkenyl triacetoxy silane, triketooxime silane, triisopropenyl silane and trialkoxy silane and those reacted ahead of time can be mentioned. For a different example of curable polysiloxane, curing of a polysiloxane having Si-H bond and a compound having an unsaturated group in the presence of a catalyst such as platinum compound can be mentioned.

As a different compound that can be used effectively in this case, a mixture containing fluorine, in particular, a polymer containing a perfluoro group containing (meth)acrylate and a copolymer with another monomer can be mentioned. A variety of different types of functional groups can be included in the above-mentioned polymers for the purpose of crosslinking, and for specific examples, a copolymer with a monomer containing a hydroxyl group such as hydroxy(meth)acrylate, and a carboxyl group containing monomer can be mentioned. Furthermore, a copolymer with a monomer having a double bonds with different reactivities such as allyl (meth)acrylate, can be mentioned. The form of the above-mentioned copolymer is not especially limited, and a random copolymer, block copolymer, etc., can be used effectively, and from the standpoint of water repellency, adhesion with the coating object, etc., block copolymer is especially desirable in this case.

In order to promote curing or to impart curability, a variety of curing agents and three-dimensional crosslinking agents can be included in the above-mentioned composition as well. For specific examples of the above-mentioned compounds, silicone resin curing agent, silane coupling agents, a variety of metal alcoholates, a variety of metal chelate compounds,

isocyanate compounds, melamine resins, polyfunctional acrylic resins, urea resins, etc., can be mentioned.

For the method used for drying and/or curing of the organic material upon coating is appropriately determined according to the base material having the antireflective film and the material used; but in general, heat treatment is used at a temperature in the range of room temperature to 100°C, and furthermore, curing can be done by means of radiation such as ultraviolet, electron beam, or gamma rays utilizing the curable functional group, for example, a double bond included in the polymer or oligomer.

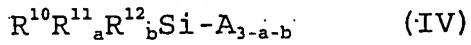
As for the coating method used for the above-mentioned organic material, methods commonly used for standard coating can be used in this case as well, and from the standpoint of uniformity of the antireflective characteristic and control of the reflective interference color; spin coating, dip coating, curtain flow coating, etc., can be used effectively. Furthermore, from the standpoint of workability, a method can be used wherein the solution is impregnated in a material such as paper or cloth and subsequently casting is carried out.

In general, coating of the above-mentioned organic material is done after diluting with a volatile solvent. The solvent used in this case is not especially limited, and the type of solvent used is determined taking factors such as the stability of the composition, wettability for the inorganic material, and volatility into consideration. Furthermore, one type or a mixture of two or more different types of solvents can be used in this case.

In addition, a variety of materials without reactivity can be included in the organic material of the present invention in an amount that does not interfere with characteristics such as

transparency and wear resistance. Especially, in order to improve the flow characteristics at the time of coating, addition of the above-mentioned surfactants is effective.

As a suitable example for coating of the organic material of the present invention, in addition to a film made of the above-mentioned organic polysiloxane type polymer and fluorine-containing organic material, a surface treatment can be carried out in the presence of an organic silicon compound. In this case, the above-mentioned organic silicon compound means a silicon compound having a hydrolyzable substituents, and in specific terms, an organic silicon compound shown in the following general formula (IV) can be mentioned.



(Wherein, R^{10} , R^{11} and R^{12} each are one type selected among the group of hydrogen, alkyl group, haloalkyl group, allyl group, aryl group, and haloaryl group, a and b are each 0 or 1, and A is a hydrolyzable group.)

In general formula (IV) above, R^{10} , R^{11} and R^{12} may be the same or different.

For specific typical examples of the organic silicon substituents shown in $R^{10}R^{11}aR^{12}bSi-$ in the above-mentioned general formula (IV), trimethylsilyl, dimethylsilyl, methylphenylsilyl, vinyldimethylsilyl, ethyldimethylsilyl, diethylmethylsilyl, triethylsilyl, allyldimethylsilyl, 3-aminopropyldimethylsilyl, 3-aminopropyldiethylsilyl, 3-aminopropylethyl methylsilyl, p-biphenyldimethylsilyl, bis(p-biphenyl)methylsilyl, bis(p-biphenyl) phenylsilyl, p-biphenyldiphenylsilyl, bromomethyl dimethylsilyl, triphenylsilyl, bis(chloromethyl)methylsilyl, chloromethyldimethylsilyl, γ -chloropropyldimethylsilyl, iodomethyldimethylsilyl, fluoromethyldimethylsilyl,

γ -(3,3,3-trifluoro)propyldimethylsilyl, γ -perfluoroalkylpropyl dimethylsilyl, n-propyldimethylsilyl, i-propyldimethylsilyl, n-butyldimethylsilyl, sec-butyldimethylsilyl, t-butyldimethylsilyl, t-butyldiphenylsilyl, 1-chloroethyldimethylsilyl, 2-chloroethyldimethylsilyl, cyclohexyldimethylsilyl, benzylidemethylsilyl, n-octyldimethylsilyl, phenyldimethylsilyl, diphenylmethyldimethylsilyl, diphenylvinylsilyl, di-n-propylmethyldimethylsilyl, tri-n-propylsilyl, γ -methacryloxypropyldimethylsilyl, γ -glycidoxypropyldimethylsilyl, β -cyanoethyldimethylsilyl, γ -mercaptopropyldimethylsilyl, β -(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl dimethylsilyl, γ -fluoropropyldimethylsilyl, γ -(3,3-difluoro)propyl dimethylsilyl, etc. can be mentioned.

In particular, from the standpoint of an effective prevention of water stain and soil stain, organo silicon substitutents such as trimethylsilyl, dimethylsilyl, γ -(3,3,3-difluoro)propyldimethylsilyl, and phenyldimethylsilyl can be used effectively.

As for the substituents shown in A in the above-mentioned general formula (IV), halogens such as chlorine and bromine, alkoxy groups such as methoxy, ethoxy, propoxy, and β -chloroethoxy, alkoxyalkoxy groups such as ethoxymethoxy and methoxy, carboxy groups such as acetoxy, trifluoroacetoxy and benzoate, amino groups such as amino, dimethylamino, diethylamino, ethylamino, allylamino, anilino and n-butylamino, cyclic amino groups such as imidazolyl, piperidyl, 1,2,4-triazolyl, 1,2,3-triazolyl, pyrrol and pyrrolinyl, or amide groups such as imino groups and acetamide, allyloxy group such as silanol group, vinyloxy and allyloxy, aryloxy groups such as phenoxy, trichlorophenoxy and nitrophenoxy, ketooxime group such

as dimethylketooxime and methylethylketooxime, carbamate groups such as N-methyl carbamate, and N-(3-chlorophenyl) carbamate, dialkylaminoxy groups such as dimethylaminoxy and diethylaminoxy, aralkyloxy groups such as benzyloxy and phenethyloxy, heterocycloalkoxy groups such as furfuryloxy group, cycloalkyloxy groups such as cyclohexyloxy, methyl vinyloxy group, urea groups such as urea and diphenyl urea, etc. can be mentioned as specific examples. In the case when A is amino group, amide group or dioxime group, which is one type of oxime, di or trialkoxy group, urea group, etc., a compound containing at least two organic silicon substitutents shown in $R^{10}R^{11}aR^{12}bSi-$ of general formula (IV) can be used without any problems.

From the standpoint of uniformity of the treatment, and ease in handling, etc., it is desirable that the boiling point of the above-mentioned organic silicon compound to be in the range of 50°C to 250°C. From the standpoint of ease in handling after the treatment, and relatively low degree of odor, silazane compound, in particular, disilazane compound, or acetamide compound, and lower alkoxy compound are especially desirable.

One type or a mixture of two or more different types of compounds can be used in combination for the above-mentioned organic silicon compound, and the above-mentioned treatment can be performed in stepwise fashion using two or more different types of compounds.

In specific terms, the treatment in the presence of the above-mentioned organic silicon compound means dipping the objective in the above-mentioned organic silicon compound or exposing the objective to the steam consisting of thereof. The treatment time and treatment temperature, etc., should be determined according to the objective and the base material used,

but in general, the treatment time is in the range of 1 min to 20 h, and the treatment temperature is in the range of 10°C to 100°C.

Furthermore, the above-mentioned organic silicon compound can be diluted with solvent such as water, alcohol, ketone, ester, ether, and hydrocarbon halide, or an acid or alkali can be added for promotion of the hydrolysis reaction without having any problems. From the standpoint of safety and volatility, those diluted with fluorine compound can be used effectively. Moreover, a solvent such as alcohol and ketone can be used effectively for its aroma.

The water repellent treatment based on an organic polysiloxane type polymer and water repellent treatment based on an organic silicon compound in the present invention can be used according to the application objective.

Furthermore, it is desirable for the surface reflectivity of the multifunctional photochromic articles of the present invention to be 3 percent or below, and the stationary contact angle with water to be at least 60 degrees from the standpoint of practical application. In this case, the surface reflectivity means the reflectivity for the total light at the coated film surface, and when each of coated films A-D is coated onto both surfaces of an article, it is defined as the reflectivity on both surfaces. When the surface reflectivity of the article after formation of the coated film exceeds 3%, the antireflective characteristic is inadequate. When the article is a colorless, transparent material, half of the value obtained by subtracting the total light transmittance of the article from 100% can be used as the reflectivity of the surface.

In other words, when the surface reflectivity exceeds 3%, a reflected image commonly referred to as a ghost or flare is formed in the case of eyeglasses and causes discomfort to the eyes at times. Furthermore, in the case of a looking glass and CRT filters, the content or display of characters cannot be seen clearly due to the light reflected from the surface.

Furthermore, it is desirable for the stationary contact angle with water to be at least 60 degrees in the above-mentioned multifunctional photochromatic articles, and in this case, the stationary contact angle is obtained by forming a water droplet with a diameter of 2 millimeter or less on the optical article and measuring the contact angle. When the stationary contact angle is 60 degrees or less, not only is adequate water repellency not achieved but also soil is more difficult to remove.

In the present invention, a pretreatment can be performed for each interface to increase the adhesion with the base material at the time of coating of film A, for increasing the adhesion with film A at the time of coating of the film B, for an increasing the adhesion with film B at the time of coating film C, and for increasing the adhesion with film C at the time of coating film D, respectively. For the above-mentioned pretreatment, a chemical treatment with an acid or alkali or activated gas treatment can be carried out, depending on the concentration. In this case, it is especially effective when an activated gas treatment is applied for prevention of damage to the photochromic compound included in filter A and for increasing the adhesion, and for increasing the adhesion between film B and film C.

The above-mentioned activated gas treatment means treatment with ions generated under ambient pressure or reduced pressure, electrons or an excited gas. As a method used for generating the above-mentioned activated gas, for example, a corona discharge treatment, and a high-voltage discharge treatment under reduced pressure via a DC voltage, low-frequency energy or high-frequency energy, or microwaves. From the standpoint of reproduceability and productivity, a low-temperature plasma treatment carried out under reduced pressure with high-frequency energy can be used effectively. The gas used in this case is not especially limited, and for specific examples, oxygen, nitrogen, hydrogen, carbon dioxide, sulfur dioxide, helium, neon, argon, Freon, steam, ammonia, carbon monoxide, chlorine, nitrogen monoxide, nitrogen dioxide, etc., can be mentioned. The above-mentioned gases can be used independently or a mixture of two or more different types of gases can be used in combination.

The multifunctional photochromatic articles constructed of film A, film B, film C and film D produced as described above has wear resistance, photochromatic characteristics, and surface scratches are less likely to occur; furthermore, high antireflective characteristics as well as a high antistatic effect and temperature dependency are absent. In addition to the above-mentioned functions, soil can be easily removed, and water droplets can be easily removed since water repellency is good, and water stains are less likely to form; thus, the photochromatic articles of the present invention can be used effectively for optical lenses, etc.

Application examples

Application examples are shown below, but the present invention is not limited to these examples.

Application Example 1

(1) Production of coated film A

(a) Production of coating composition

300 g of 50 wt% toluene solution of a copolymer consisting of methyl methacrylate/butyl methacrylate/butyl acrylate/acrylic acid/hydroxyethyl methacrylate further diluted to 25 wt% with dimethyl formamide, 15 g of melamine resin, and 10.5 g of 1-(3-methylbenzyl)c,3-dimethylspiro[indolino-2,3'-[3H]naphtho[2,1-b](1,4)-oxazine] were added to produce a coating composition.

(b) Coating and drying

The coating composition produced in the above-mentioned (a) was used and a planar lens made of CR-39 (diethylene glycol bisallyl carbonate polymer) was used as the plastic base material and coating was performed for the base material with the coating composition produced in the above-mentioned (1) by means of dip coating method at a coating rate of 20 cm/min and precuring treatment was performed for 12 min at 82°C and drying was further performed at 100°C for 4 h.

(2) Production of film B

(a) Production of coating composition

214 g of γ -glycidoxypropylmethyl diethoxysilane were charged to a reactor equipped with a rotator, 31 g of 0.05N hydrochloric acid solution were dropwise added at a liquid temperature of 10°C as stirring was being performed by a magnetic stirrer, stirring was continued after the above-mentioned addition for 30 min, and a hydrolysis reaction was performed. For the hydrolysate produced, 255 g of distilled water and 1 g of silicone type surfactant were added, and 500 g of colloidal silica dispersed in methanol (mean particle diameter of $12\pm1\text{ }\mu\text{m}$, solid parts of 30%) and 15 g of aluminum acetyl acetonate were further added and thorough stirring was performed to produce a coating composition.

(b) Coating and drying

The coating composition produced in the above-mentioned (2) (a) was used and coating was performed for the CR-39 lens having the coated film A produced in the above-mentioned (1) by means of a dip-coating process at a coating rate of 10 cm/min, and drying was performed at 100°C for 4 h.

(3) Production of film C

Coating was performed for inorganic oxides $\text{SnO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ on both surfaces of the hardcoat film produced in (2) above in the stated order using a vacuum deposition process, and a multilayer film having optical film thicknesses of $\lambda/4$, $\lambda/4$, $\lambda/4$

($\lambda = 521$ nm) was produced. The reflective interference color of the antireflective film produced was green, and the surface reflectivity was 1 percent.

(4) Production of film D

(a) Production of coating composition

10 parts of hydrocarbon type solvent, isopar E, was added to 10 parts of dimethyl polysiloxane having a silanol group on both ends (number-average molecular weight of 26,000) to dissolve, 1 part of ethyltriacetateoxysilane, and 0.05 parts of dibutyl tin acetate were added and mixed and left standing overnight at room temperature. Subsequently, 648 parts of methyl isobutyl ketone and 432 parts of cyclohexanone were added to produce a coating composition.

(b) Coating and drying

The coating composition produced in (3) above was used and coating was performed for an antistatic article having an antireflective characteristic produced in (a) above by means of the dip coating method at a coating rate of 10 cm/min, and drying was performed at room temperature overnight to produce the target article having photochromatic characteristics, antistatic characteristics, antireflective characteristics, and water repellency. The reflective interference color of the photochromatic articles produced above was a green color.

(5) Test results

An evaluation was performed for the performance of the multifunctional photochromatic articles produced above using the test methods described below. The result obtained was shown in Table I.

(a) Surface appearance

A visual examination was performed and abnormality was examined.

(b) Adhesion test

As a test method, 100 squares with a measurement of 1 mm square were formed on the film with a sharp knife and a cellophane tape pressure-sensitive adhesive was applied to the surface (product name "Cello-Tape [transliteration], product of Nichiban Co.), and a rapid removal was subsequently performed at a right angle and peeling of the film was examined.

(c) Hardness

A #0000 steel wool was used and the surface of the antireflective film was rubbed 50 times under a load of 1.5 kg, and the surface was examined for formation of scratches. The criteria used was

A...Absence of scratches

B...Presence of many scratches

(d) photochromatic characteristics

Southern exposure was provided at the angle of 45 degrees for two weeks; subsequently light was applied using a chemical

lamp as the excitation light source and the coloring and decoloring rate were visually examined.

In this case, the criteria was

- ... No changes observed from a nontreated item.
- ... Changes observed from a nontreated item.
- ... Coloring absent upon light application.

(e) Antistatic characteristics

The surface of the lens was rubbed with a deer skin in a temperature controlled room of 20°C and 30 percent RH and the adsorption of dried ash was examined.

A: Ash adsorption was absent.

B: Ash adsorption was observed.

(f) Stationary contact angle with water

A device for measurement of the contact angle [product of Kyowa Kaimen Kagaku Co. (Ltd.), model CA-D] was used and a water droplet with a diameter of 1.5 mm was formed at room temperature and the droplet was brought into contact with the uppermost layer of the convex surface of the lens to produce a droplet. The angle formed between the droplet and the surface at this time was measured and the value obtained was defined as the stationary contact angle.

(g) Soil resistance test

5 mL of city water were poured onto the concave surface of the lens and left to stand under room temperature for 48 h, and wiped with a cloth. When removal of the fur was possible, it was defined as good and defined as inadequate when not possible.

(h) Surface reflectivity

SM-3 color computer [product of Suga Testing Machines (Ltd.)] was used and a measurement was performed for the total light transmission and the surface reflectivity (%) of one surface was obtained according to the formula shown below.
Surface reflectivity (%) = [100 - total light transmission of sample] / 2

Application Example 2

The plastic base material was changed to the base material shown below and the test was performed as in the case of application Example 1. The test result is shown in Table I.

A base material is produced by performing a casting polymerization reaction for 70 parts of a monomer containing a polyfunctional acrylate monomer produced by adding 0.9 mol of hexamethylene diisocyanate for 1 mol of a compound containing a hydroxyl group where bonding of 1 mol of acrylic acid was performed for 2 mol adduct of ethylene oxide of tetrabromo bisphenol A by means of esterification reaction, and 30 parts by weight of styrene with isopropyl peroxide used as a polymerization initiator, and further performing a surface treatment using an oxygen plasma.

Application Example 3

In Application Example 1, (a) and (b) of (4) were changed as described below, and the test was performed in the same manner.

The antireflective article produced in (3) of Application Example 1 was suspended in a container having a solution

consisting of 10 parts of hexamethyldisilazane and 10 parts of methyl isobutyl ketone at the bottom, and the article was exposed to the steam of hexamethyldisilazane and methyl isobutyl ketone for 30 min and a treatment was performed for an organic silicon compound. The test result obtained is shown in Table I.

Comparative Example 1

In Application Example 1, film D of (4) was omitted, and the test was performed in the same manner. The test result obtained is shown in Table I.

Table I

① 例	② 外 観	③ 密 着 性	④ 硬 度	⑤ 吸 水 性 能	⑥ 滑 電 防 止 性	⑦ 静 止 接 触 角	⑧ 耐 汚 染 性	⑨ 表 面 反 射 率
実施例1 ⑩	良 好	良 好	A	A	A	112	良 好	1%以下 ⑫
実施例2 ⑪	良 好	良 好	A	A	A	110	良 好	1% ⑬
実施例3 ⑫	良 好	良 好	A	A	A	95	良 好	1%以下
比較例1 ⑬	良 好	良 好	A	A	A	20	不良	1%以下

Key: 1 Example No.
2 Surface appearance
3 Adhesion
4 Hardness
5 Photochromatic characteristics
6 Antistatic characteristics
7 Stationary contact angle
8 Soil resistance
9 Surface reflectivity
10 Application Example
11 Very good
12 1% or less
13 Comparative example
14 Inadequate

Effect of the invention

A multifunctional photochromatic article produced by the present invention has the advantages described below.

(1) The surface reflectivity is low and the surface hardness is high, and furthermore, practical wear resistance is high.

(2) Temperature dependency is absent and antistatic characteristic is good.

(3) Water droplets can be easily shaken off because of the excellent water repellency, and removal of water stains, etc., can be easily removed even after drying.

(4) Heat resistant is high and water resistance is good.

(5) Excellent photochromatic characteristics having good repeatability and decoloring effect can be achieved.